

2/3,AB,LS/1 (Item 1 from file: 351)  
DIALOG(R)File 351:Derwent WPI  
(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

014040104

WPI Acc No: 2001-524317/ 200158

Related WPI Acc No: 2001-524314

XRAM Acc No: C01-156628

Cosmetic composition contains a naphthalenic compound and a photoprotective containing a hydroxyphenylbenzotriazole UV filter system

Patent Assignee: L'OREAL SA (OREA )

Inventor: CANDAU D; FORESTIER S

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
FR 2801213	A1	20010525	FR 9916272	A	19991222	200158 B

Priority Applications (No Type Date): FR 9914583 A 19991119

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
FR 2801213	A1	30	A61K-007/42		

Abstract (Basic): FR 2801213 A1

Abstract (Basic):

NOVELTY - Cosmetic composition comprises an oil-in-water cosmetic support containing naphthalenic compound(s) of triplet excitation energy 56-61 kcal/mol and a photoprotective containing a hydroxyphenylbenzotriazole UV filter system.

USE - The derivatives are used in self-tanning cosmetic compositions to protect the skin, filter UV radiation, particularly solar radiation, and to increase filtering ability and the compositions are used in the production of compositions protecting skin and/or hair against UV, particularly solar UVA, radiation (all claimed).

ADVANTAGE - The filtering and skin protection are improved.

pp; 30 DwgNo 0/0

BEST AVAILABLE COPY

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①1 N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

2 801 213

②1 N° d'enregistrement national : 99 16272

⑤1 Int Cl<sup>7</sup> : A 61 K 7/42, A 61 K 7/02, 7/06

⑫

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 22.12.99.

③0 Priorité : 19.11.99 FR 09914583.

④3 Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 25.05.01 Bulletin 01/21.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du  
présent fascicule*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : L'OREAL Société anonyme — FR.

⑦2 Inventeur(s) : FORESTIER SERGE et CANDAU  
DIDIER.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : L OREAL.

⑤4 COMPOSITIONS FILTRANTES CONTENANT L'ASSOCIATION D'UN COMPOSE NAPHTALENIQUE ET D'UN  
FILTRE UV DERIVE D'HYDROXYPHENYLBENZOTRIAZOLE.

⑤7 L'invention concerne des compositions cosmétiques à  
usage topique, en particulier pour la photoprotection de la  
peau et/ou des cheveux, caractérisées par le fait qu'elles  
comprennent, dans un support cosmétiquement acceptable  
notamment de type huile-dans-eau, (a) au moins un compo-  
sé naphtalénique ayant une énergie de niveau excité triplet  
allant de 56 kcal/mol à 61 kcal/mol et (b) au moins un sys-  
tème photoprotecteur capable de filtrer les rayons UV con-  
tenant au moins un filtre UV organique du type dérivé  
d'hydroxyphénylbenzotriazole.

L'invention concerne également leur application à la  
protection de la peau et des cheveux contre les effets du  
rayonnement ultraviolet.

PH 2 801 213 - A1



**COMPOSITIONS FILTRANTES CONTENANT L'ASSOCIATION D'UN COMPOSE  
NAPHTALENIQUE ET D'UN FILTRE UV DERIVE  
D'HYDROXYPHENYLBENZOTRIAZOLE**

5 L'invention concerne des compositions cosmétiques à usage topique, en particulier pour la photoprotection de la peau et/ou des cheveux, caractérisées par le fait qu'elles comprennent, dans un support cosmétiquement acceptable notamment de type huile-dans-eau, (a) au moins un composé naphthalénique ayant une énergie de niveau excité triplet allant de 56 kcal/mol à 61 kcal/mol et (b) au moins un système photoprotecteur capable de filtrer les rayons UV contenant au moins un filtre UV organique du type dérivé d'hydroxyphénylbenzotriazole.

10 L'invention concerne également leur application à la protection de la peau et des cheveux contre les effets du rayonnement ultraviolet.

15 On sait que les radiations lumineuses de longueurs d'onde comprises entre 280 nm et 400 nm permettent le brunissement de l'épiderme humain et que les rayons de longueurs d'onde comprises entre 280 nm et 320 nm, connus sous la dénomination d'UV-B, provoquent des érythèmes et des brûlures cutanées qui peuvent nuire au développement du bronzage naturel ; ce rayonnement UV-B doit donc être filtré.

20 On sait également que les rayons UV-A, de longueurs d'onde comprises entre 320 nm et 400 nm, qui provoquent le brunissement de la peau, sont susceptibles d'induire une altération de celle-ci, notamment dans le cas d'une peau sensible ou d'une peau continuellement exposée au rayonnement solaire. Les rayons UV-A provoquent en particulier une perte d'élasticité de la peau et l'apparition de rides conduisant à un vieillissement prématuré. Ils favorisent le déclenchement de la réaction érythémateuse ou amplifient cette réaction chez certains sujets et peuvent même être à l'origine de réactions phototoxiques ou photo-allergiques. Il est donc souhaitable de filtrer aussi le rayonnement UV-A.

25 De nombreuses compositions cosmétiques destinées à la photoprotection (UV-A et/ou UV-B) de la peau ont été proposées à ce jour.

30 Ces compositions antisolaires se présentent assez souvent sous la forme d'une émulsion de type huile-dans-eau (c'est à dire un support cosmétiquement acceptable constitué d'une phase continue dispersante aqueuse et d'une phase discontinue dispersée huileuse) qui contient, à des concentrations diverses, un ou plusieurs filtres organiques classiques, lipophiles et/ou hydrophiles, capables d'absorber sélectivement les rayonnements UV nocifs, ces filtres (et leurs quantités) étant sélectionnés en fonction du facteur de protection solaire recherché (le facteur de protection solaire (SPF) s'exprimant mathématiquement par le rapport du temps d'irradiation nécessaire pour atteindre le seuil érythématogène avec le filtre UV au temps nécessaire pour atteindre le seuil érythématogène sans filtre UV).

35 La Demanderesse a découvert, de façon inattendue et surprenante, que l'utilisation d'un composé naphthalénique ayant une énergie de niveau excité triplet allant de 56 kcal/mol à 61 kcal/mol dans une composition antisolaires comprenant au moins un filtre UV du type dérivé d'hydroxyphénylbenzotriazole, permettait d'augmenter de façon substantielle son niveau de protection vis à vis des effets induits par les radiations UV-A

40 Cette découverte est à la base de la présente invention.

Par système photoprotecteur capable de filtrer les rayons UV, on entend par tout système constitué d'un ou plusieurs composés organiques et/ou composés minéraux filtrant les radiations UV (UVA et/ou UV-B).

5 Ainsi, conformément à l'un des objets de la présente invention, il est maintenant proposé de nouvelles compositions cosmétiques ou dermatologiques, en particulier anti-solaires, qui sont essentiellement caractérisées par le fait qu'elles comprennent, dans un support cosmétiquement acceptable :

10 (a) au moins un composé naphthalénique ayant une énergie de niveau excité triplet allant de 56 kcal/mol à 61 kcal/mol et

(b) au moins un système photoprotecteur capable de filtrer les rayons UV contenant au moins un filtre UV organique du type dérivé d'hydroxyphénylbenzotriazole.

15 La présente invention a également pour objet l'utilisation de telles compositions pour la fabrication de compositions cosmétiques destinées à la protection de la peau et/ou des cheveux contre le rayonnement ultraviolet, en particulier le rayonnement solaire.

20 La présente invention a également pour objet l'utilisation d'un composé naphthalénique ayant une énergie de niveau excité triplet allant de 56 kcal/mol à 61 kcal/mol dans la préparation d'une composition cosmétique ou dermatologique photoprotectrice comprenant au moins un filtre UV organique du type dérivé d'hydroxyphénylbenzotriazole, dans le but d'augmenter son niveau de protection vis-à-vis des effets induits par les radiations UV-A

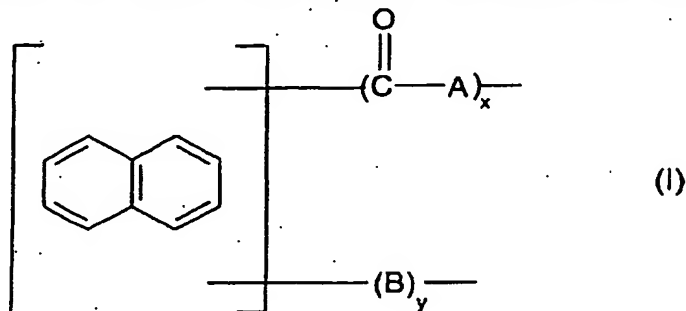
25 D'autres caractéristiques, aspects et avantages de la présente invention apparaîtront à la lecture de la description détaillée qui va suivre.

30 Les composés naphthaléniques conformes à l'invention ont une énergie de niveau excité triplet allant de 56 kcal/mol à 61 kcal/mol

35 Les énergies de niveau excité triplet peuvent être déterminées par les techniques de perturbation par l'oxygène ou de phosphorescence telles que décrites dans l'article de J. Gonzenbach, T. J. Hill, T.G Truscott « The Triplet Energy Levels in UVA and UVB Sunscreens », J. Photochem. Photobiol. B: Biol, vol 16, pages 337-379 (1992). La technique de perturbation par l'oxygène consiste à mesurer le spectre d'absorption UV d'un composé lorsque celui-ci est placé dans un environnement sous forte pression d'oxygène : le 2000 psi. Sous ces conditions, les règles de sélection du spin sont perturbées et l'exposition du composé aux UV conduit au niveau excité triplet le plus bas par excitation directe de l'état fondamental. La longueur d'onde  $\lambda$  (en  $\mu\text{m}$ ) à laquelle la transition s'effectue est utilisée pour calculer l'énergie du niveau triplet en kcal/mol par la formule  $E = 28,635/\lambda$  qui est dérivée de l'équation  $E = h\nu$  où E est l'énergie, h la constante de Planck et  $\nu$  la fréquence de l'onde électromagnétique.

45 La technique de phosphorescence se base sur le fait que de nombreux composés émettent une phosphorescence lors de la désactivation de leur niveau excité triplet. En mesurant la longueur d'onde à laquelle la phosphorescence intervient les énergies de niveau excité triplet peuvent être calculées comme précédemment. Les énergies de niveau excité triplet peuvent être déterminées en mesurant les spectres de phosphorescence d'échantillons avec un spectrophotomètre équipé d'un accessoire de phosphorescence. De tels niveaux excités triplets ont été largement reportés par exemple dans l'article de A. J. Gordon, R. A. Ford, « The Chemist Companion », John Wiley & Sons, pages 351-355 (1992).

Les composés naphthaléniques conformes à l'invention peuvent être choisis parmi les composés comprenant au moins un motif répondant à la structure suivante :



dans laquelle :

5 A, identiques ou différents, désignent un atome d'hydrogène, un groupe  $OR_1$  ; un groupe  $NR_2R_3$  ou un cation M

x est un nombre de 1 à 8 ;

y est un nombre de 0 à 7 avec  $x + y \leq 8$  ;

10 B, identiques ou différents, désignent hydrogène,  $OR_1$  ; un groupe  $NR_2R_3$  ou un groupe  $-(C=O)R_1$  ;

15  $R_1, R_2, R_3$ , identiques ou différents, désignent hydrogène ; un alkyle en  $C_1-C_{30}$ , linéaire ou ramifié acyclique ou cyclique, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes et éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements B différents d'hydrogène ; un alcényle en  $C_2-C_{30}$ , linéaire ou ramifié acyclique ou cyclique, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes (tels que O, S, N) et éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements B différents d'hydrogène ; un groupement aryle, aralkyle ou alkylaryle en  $C_6-C_{30}$ , éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements B différents d'hydrogène ; un hétérocycle en  $C_3-C_{12}$ , éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements B différents d'hydrogène ; un

20 halogène (tel que fluor, brome ou chlore) ; un groupe nitrile ; un groupe amino ; un groupe nitro ; un groupe cyano ; un groupe  $SO_3H$  ou  $SO_3M$  ; un groupement comportant au moins un atome de silicium ;

M représente un cation de métal alcalin, de métal alcalino-terreux, un groupe ammonium ou un reste d'amine ou d'alcanolamine quaternisée.

25 Parmi les composés de formule (I) connus dans l'art antérieur et utilisables conformément à l'invention, on peut citer

(1) les naphtalaldéhydes tels que :

- 30 - le 1-naphtalaldéhyde, (disponible chez ALDRICH)  
- le 2-naphtalaldéhyde, (disponible chez ALDRICH)

(2) les naphtones telles que

- 35 - le 1-acétonaphtone (disponible chez ALDRICH)  
- le 2-acétonaphtone (disponible chez ALDRICH)

(3) les acides naphtalène mono- ou polycarboxyliques et leurs sels tels que :

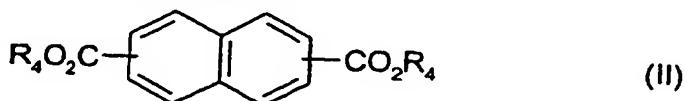
- 40 - l'acide 1-naphtalène carboxylique (disponible chez ALDRICH-catalogue 1999-2000) ;  
- l'acide 2-naphtalène carboxylique (disponible chez ALDRICH) ;  
- l'acide 1-hydroxy 2-naphtalène carboxylique (disponible chez ALDRICH) ;  
- l'acide 2-hydroxy 1-naphtalène carboxylique (disponible chez ALDRICH) ;  
- l'acide 3-hydroxy 2-naphtalène carboxylique (disponible chez ALDRICH) ;  
- l'acide 6-hydroxy 2-naphtalène carboxylique (disponible chez ALDRICH) ;  
- l'acide 1,4-naphtalène dicarboxylique (disponible chez ALDRICH) ;  
- l'acide 2,3-naphtalène dicarboxylique (disponible chez ALDRICH) ;  
45 - l'acide 2,6-naphtalène dicarboxylique (disponible chez ALDRICH)

- l'acide 2,6-naphtalène dicarboxylique
- l'acide 1,3-naphtalène dicarboxylique
- l'acide 1,2-naphtalène dicarboxylique
- l'acide 1,5-naphtalène dicarboxylique
- 5 - l'acide 1,6-naphtalène dicarboxylique
- l'acide 1,7-naphtalène dicarboxylique
- l'acide 2,7-naphtalène dicarboxylique
- le sel de potassium de l'acide 4-sulfo 1,8-naphtalène dicarboxylique
- l'acide 1,2,3-naphtalène tricarboxylique
- 10' - l'acide 1,2,3-naphtalène tricarboxylique
- l'acide 1,2,4-naphtalène tricarboxylique
- l'acide 1,2,5-naphtalène tricarboxylique
- l'acide 1,2,6-naphtalène tricarboxylique
- l'acide 1,2,7-naphtalène tricarboxylique
- 15 - l'acide 1,2,8-naphtalène tricarboxylique
- l'acide 1,3,5-naphtalène tricarboxylique
- l'acide 1,3,7-naphtalène tricarboxylique
- l'acide 1,3,8-naphtalène tricarboxylique
- l'acide 1,4,5-naphtalène tricarboxylique
- 20 - l'acide 1,4,6-2-naphtalène tricarboxylique
- l'acide 2,3,5-naphtalène tricarboxylique
- l'acide 2,3,6-naphtalène tricarboxylique
- l'acide 1,4,5,8-naphtalène tétracarboxylique (disponible chez ALDRICH)
- l'acide 1,2,3,4-naphtalène tétracarboxylique
- 25 - l'acide 1,2,5,8-naphtalène tétracarboxylique
- l'acide 1,3,6,8-naphtalène tétracarboxylique
- l'acide 1,4,5,8-naphtalène tétracarboxylique
- l'acide 2,3,6,7-naphtalène tétracarboxylique
- 30 (4) les mono- ou polyesters d'acide naphtalène mono- ou polycarboxylique tels que :
  - le diméthylester de l'acide 2,3-naphtalène dicarboxylique
  - le diméthylester de l'acide 2,3-naphtalène dicarboxylique
  - le méthylester de l'acide 2-naphtalène carboxylique (disponible chez ALDRICH).
- 35 (5) les mono- ou polyamides d'acide naphtalène mono- ou polycarboxylique tels que le diamide de l'acide 2,3-naphtalène dicarboxylique.

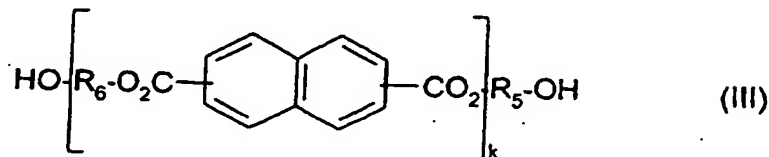
On utilisera plus préférentiellement les diesters et polyesters d'acide naphtalène dicarboxylique d'alcool, de diol ou de polyglycol de faibles poids moléculaires tels que

- 40 décrits et préparés dans le brevet US 5,993,789 (faisant partie intégrante du contenu de la demande de brevet) et choisis des diesters ou des polyesters d'acide naphtalène dicarboxylique choisis parmi

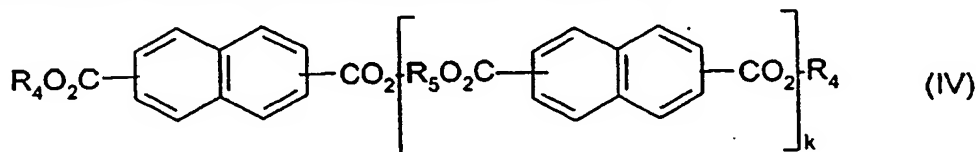
(i) les diesters de formule (II) suivante :



- 45 (ii) les diesters ou les polyesters de formule (III) suivante :



(iii) les diesters ou les polyesters bloqués par un alcool de formule (IV) suivante :



(iv) leurs mélanges ;

dans lesquelles :

- les radicaux  $R_4$ , identiques ou différents, désignent un radical alkyle en  $C_1-C_{22}$ , linéaire ou ramifié ;
- les radicaux  $R_5$  et  $R_6$ , identiques ou différents, désignent un radical alkylène, linéaire ou ramifié en  $C_1-C_6$  ;
- $k$  et  $l$  sont des nombres de 1 à 100., de préférence de 1 à 10 et plus préférentiellement de 2 à 7.

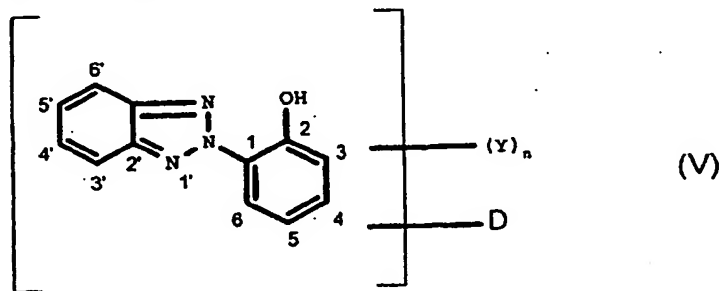
Parmi ces diesters et polyesters d'acide naphthalène dicarboxylique de formule (II), (III), ou (IV), on utilisera de préférence les diesters et les polyesters de l'acide 2,6-naphtalène dicarboxylique et plus particulièrement les polyesters répondant à la formule (IV) résultant de la réaction de l'acide 2,6-naphtalène dicarboxylique et du tripropylèneglycol et bloqués par le 2-butyloctanol ainsi que les polyesters répondant à la formule (IV) résultant de la réaction de l'acide 2,6-naphtalène dicarboxylique, du tripropylèneglycol et du diéthylèneglycol et bloqués par le 2-éthylhexanol.

Parmi les diesters et polyesters d'acide naphthalène dicarboxylique de formule (II), (III), ou (IV) disponibles sur le marché, on citera en particulier les produits vendus sous la dénomination commerciale HALLBRITE TQ par la société C.P. HALL et notamment le 2,6-diéthylhexyle naphtalate.

Les composés naphtaléniques conformes à l'invention sont généralement présents dans les compositions selon l'invention à une concentration totale comprise entre 0,1 et 20 % en poids environ, et de préférence entre 0,5 et 10 % en poids environ, par rapport au poids total de la composition.

Les filtres UV du type dérivé d'hydroxyphénylbenzotriazole conformes à la présente invention peuvent être siliciés c'est à dire comporter dans leur structure un ou plusieurs atomes de silicium ou bien hydrocarbonés.

Parmi les dérivés siliciés d'hydroxyphénylbenzotriazole, on citera en particulier ceux répondant à la formule (V) suivante :



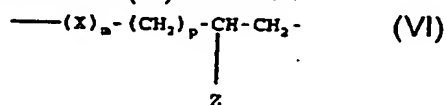
dans laquelle :

- D désigne un radical divalent -L-W-
- Y, identiques ou différents, sont choisis parmi les radicaux alkyles en  $C_1-C_{10}$ , les halogènes, les radicaux alkoxy en  $C_1-C_{10}$ , des groupes sulfoniques, étant entendu que,

dans ce dernier cas, deux Y, adjacents d'un même noyau aromatique peuvent former ensemble un groupement alkylidène dioxy dans lequel le groupe alkylidène contient de 1 à 2 atomes de carbone ; sous réserve que les radicaux Y soient différents d'un groupe sulfonique quand D est différent d'hydrogène ;

5 - n vaut 1, 2 ou 3 ;

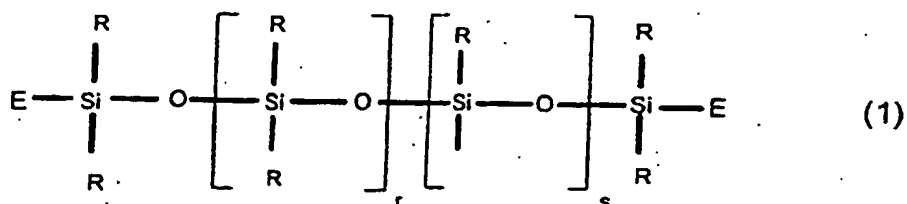
- L est un radical divalent de formule (VI) suivante :



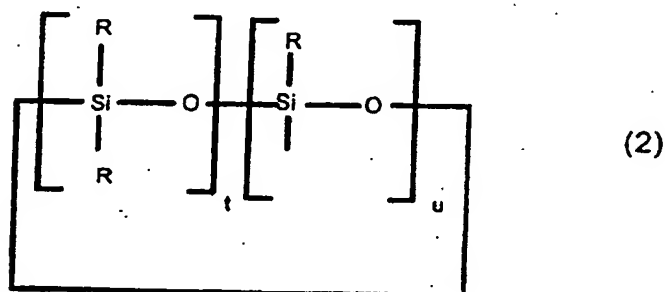
dans laquelle :

- 10 - X représente O ou NH,  
 - Z représente l'hydrogène ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,  
 - n est un nombre entier compris entre 0 et 3 inclusivement,  
 - m est 0 ou 1,  
 - p représente un nombre entier compris entre 1 et 10, inclusivement.

15 - W est un radical de formule (1), (2) ou (3) suivante :



ou



ou

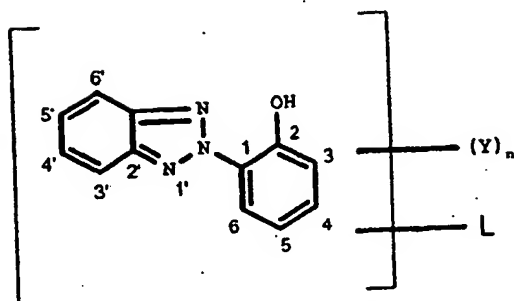
20 - Si(R)<sub>3</sub> (3)

dans lesquelles :

- R, identiques ou différents, sont choisis parmi les radicaux alkyles en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, phényle et trifluoro-3,3,3 propyle, au moins 80% en nombre des radicaux R étant méthyle,

25 - E, identiques ou différents, sont choisis parmi les radicaux R et le radical V de formule suivante :





dans laquelle Y, n et L ont les mêmes significations indiquées ci-dessus ;

- r est un nombre entier compris entre 0 et 50 inclusivement, et s est un nombre entier compris entre 1 et 20 inclusivement, et si s=0 au moins l'un des deux radicaux B désigne V ;

- u est un nombre entier compris entre 1 et 6 inclusivement, et t est un nombre entier compris entre 0 et 10 inclusivement, étant entendu que t + u est égal ou supérieur à 3.

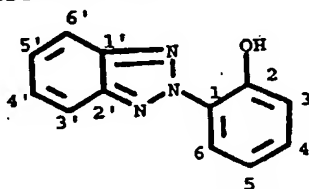
Pour les composés de formule (V), les radicaux alkyle peuvent être linéaires ou ramifiés et choisis notamment au sein des radicaux méthyle, éthyle, n-propyle, isopropyle, n-butyle, isobutyle, ter.-butyle, n-amyle, isoamyle, néopentyle, n-hexyle, n-heptyle, n-octyle, 2-éthylhexyle et tert.-octyle. Les radicaux alkyle R préférés selon l'invention sont les radicaux méthyle, éthyle, propyle, n-butyle, n-octyle et 2-éthylhexyle. Encore plus préférentiellement, les radicaux R sont tous des radicaux méthyle.

Pour les composés de formule (V), on préfère mettre en œuvre ceux où W répond à la formule (1), c'est-à-dire des polyorganosiloxanes à chaîne linéaire.

Parmi les polyorganosiloxanes linéaires rentrant dans le cadre de la présente invention, on préfère plus particulièrement les dérivés statistiques ou bien définis à blocs présentant au moins l'une, et encore plus préférentiellement l'ensemble, des caractéristiques suivantes :

- R est alkyle et encore plus préférentiellement est méthyle,
- E est alkyle et encore plus préférentiellement est méthyle,
- r est compris entre 0 et 15 inclusivement ; s est compris entre 1 et 5 inclusivement,
- n est non nul, et de préférence égal à 1, et Y est alors choisi parmi méthyle, ter.-butyle ou alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,
- Z est hydrogène ou méthyle,
- m=0, ou [m=1 et X=O]
- p est égal à 1.

Comme cela ressort de la formule (V) donnée ci-dessus, l'accrochage du chaînon -(X)<sub>m</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-CH(Z)-CH<sub>2</sub>- sur le motif benzotriazole, qui assure donc le raccordement dudit motif benzotriazole à l'atome de silicium de la chaîne siliconée, peut, selon la présente invention, se faire dans toutes les positions disponibles offertes par les deux noyaux aromatiques de l'hydroxyphénylbenzotriazole :

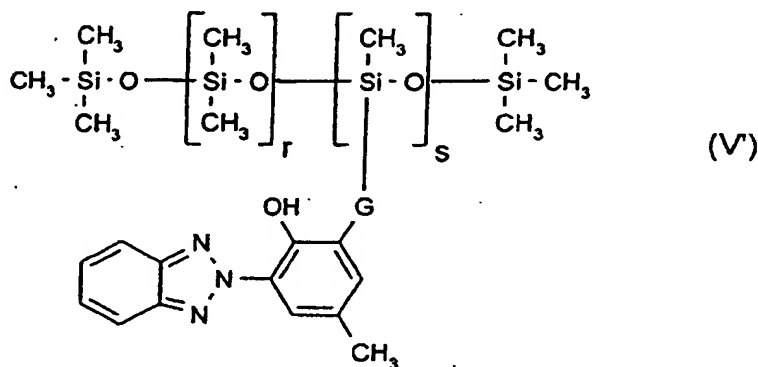


De préférence, cet accrochage se fait en position 3, 4, 5 (noyau aromatique portant la fonction hydroxy) ou 4' (noyau benzénique adjacent le cycle triazolé), et encore plus

préférentiellement en position 3, 4 ou 5. Dans une forme préférée de réalisation de l'invention, l'accrochage se fait en position 3.

- De même, l'accrochage du motif substituant Y peut se faire dans toutes les autres positions disponibles au sein du benzotriazole. Toutefois, de préférence, cet accrochage se fait en position 3, 4, 4', 5 et/ou 6. Dans une forme préférée de réalisation de l'invention, l'accrochage se fait en position 5.

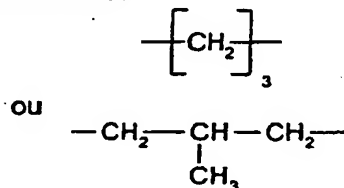
- Une famille de composés convenant particulièrement à l'invention est celle définie par la formule générale suivante :



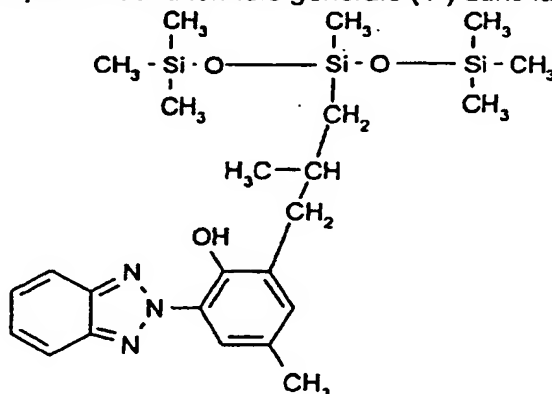
avec

$$\begin{array}{ll} 0 \leq r \leq 15, \text{ de préférence} & 0 \leq r \leq 10 \\ 1 \leq s \leq 5, \text{ de préférence} & 1 \leq s \leq 3 \end{array}$$

- et où G représente le radical divalent :



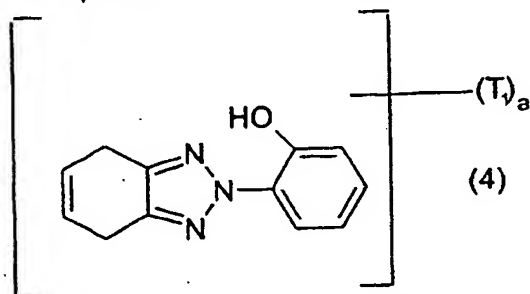
- Dans une forme particulièrement préférée de réalisation de l'invention, on utilisera la silicone benzotriazole répondant à la formule générale (V') dans laquelle :



plus connue sous le nom CTFA « Drometrizole Trisiloxane » et vendue par RHODIA CHIMIE sous le nom SILATRIZOLE.

- Ces dérivés siliciés d'hydroxybenzotriazole de formule (V) sont connus en soi et sont notamment décrits dans les brevets EP-B-0392 883 et EP-B-660 701.

Parmi les dérivés hydrocarbonés d'hydroxyphénylbenzotriazole conformes à l'invention, on peut citer les composés répondant à la formule suivante (4) :

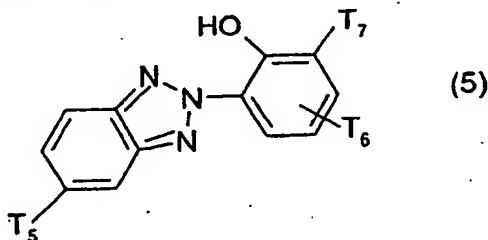


dans laquelle  $a$  vaut 1, 2 ou 3 et les radicaux  $T_1$ , identiques ou différents, sont choisis parmi les radicaux alkyles en  $C_1-C_{18}$ , les halogènes, des groupes sulfoniques, les radicaux alkoxy en  $C_1-C_{18}$ , étant entendu que, dans ce dernier cas, deux  $T_1$  adjacents d'un même noyau aromatique peuvent former ensemble un groupement alkylidène dioxy dans lequel le groupe alkylidène contient de 1 à 2 atomes de carbone.

Parmi les composés de formule (4) utilisables selon l'invention, on peut citer par exemple :

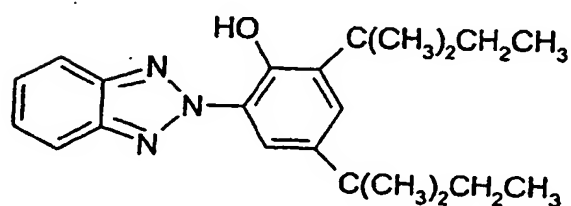
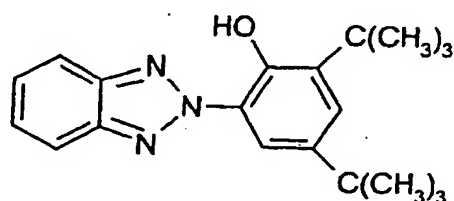
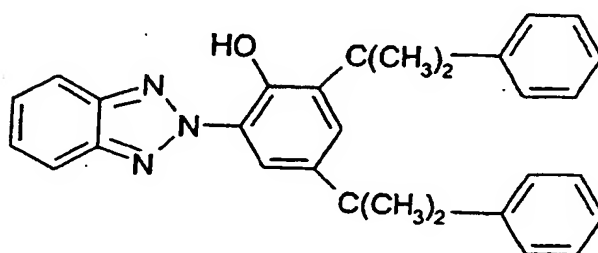
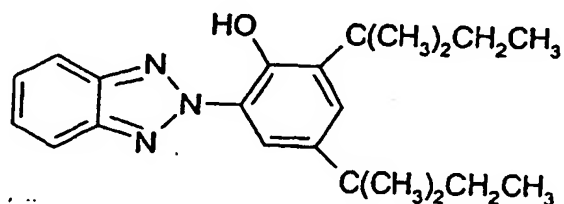
- le 2-(2'-hydroxy-5'-méthylphényl)benzotriazole ( $a = 1$  et  $T_1 = CH_3$ ) tel que le produit vendu sous le nom UVAZOL P par la société Enichem Synth, le produit vendu sous le nom TINUVIN P par la société CIBA GEIGY ;
- le 2-(2'-hydroxy-3'-butyl-5'-méthylphényl)benzotriazole ( $a = 2$  et les deux groupes  $T_1$  sont  $-CH_3$  et  $-C(CH_3)_3$ ) tel que le produit vendu sous le nom UVAZOL 236 par la société Enichem Synth ;
- le 2-(2'-hydroxy-5'-t-octylphényl)benzotriazole ( $a = 1$  et  $T_1 = -C(CH_3)_2-CH_2-C(CH_3)_3$ ) tel que le produit vendu sous le nom UVAZOL 311 par la société Enichem Synth ;
- le 2-(2'-hydroxy-3'-sec-butyl-5'-benzènesulfonate)benzotriazole ( $a = 2$  et les deux groupes  $T_1$  sont  $SO_3$  et  $-C(CH_3)_2-CH_2-CH_3$ ) tel que le produit vendu sous le nom CIBAFast par la société CIBA GEIGY.

Parmi les filtres UV hydrocarbonés du type dérivé d'hydroxybenzotriazole conformes à l'invention, on peut citer en particulier ceux de formule suivante (5) tels que décrits dans la demande WO95/22959 (faisant partie intégrante du contenu de la description) :

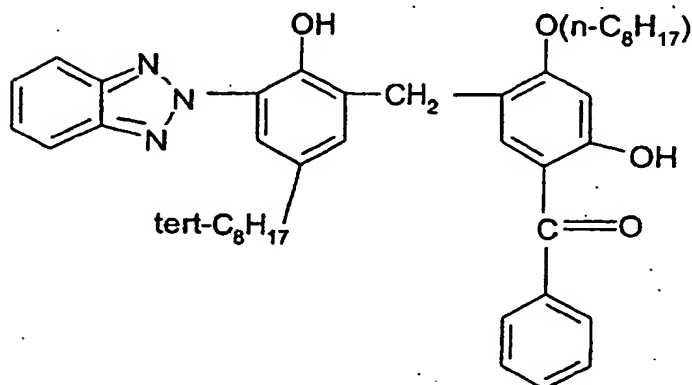


dans laquelle  $T_5$  désigne un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en  $C_1-C_{18}$  ;  $T_6$  et  $T_7$ , identiques ou différents, désignent un radical alkyle en  $C_1-C_{18}$  éventuellement substitué par un phényle.

A titre d'exemple de composés de formule (5), on peut citer les produits commerciaux TINUVIN 328, 320, 234 et 350 de la Société CIBA-GEIGY de structure suivante :

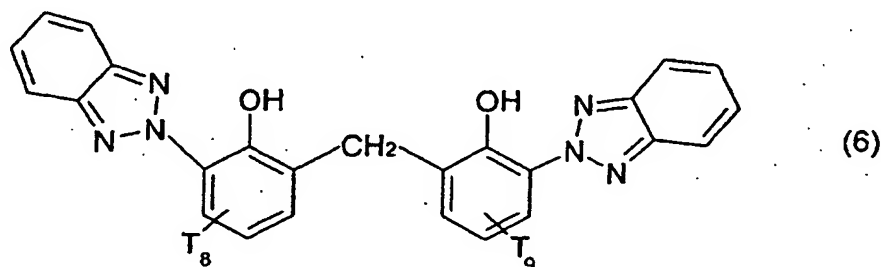


- 15 Parmi les filtres UV hydrocarbonés du type dérivé d'hydroxyphénylbenzotriazole conformes à l'invention, on peut citer les composés tels que décrits dans les brevets US 5 687 521, US 5 687 521, US 5 373 037, US 5 362 881 et en particulier le [2,4'-dihydroxy-3-(2H-benzotriazol-2-yl)-5-(1,1,3,3-tétraméthylbutyl)-2'-n-octoxy-5'-benzoyl] diphénylméthane vendu sous le nom MIXXIM PB30 par la société FAIRMOUNT
- 20 CHEMICAL de structure :



Parmi les filtres UV organiques hydrocarbonés dérivés d'hydroxybenzotriazole conformes à l'invention, on peut citer les dérivés de méthylène bis-(hydroxyphényl benzotriazole) de structure suivante :

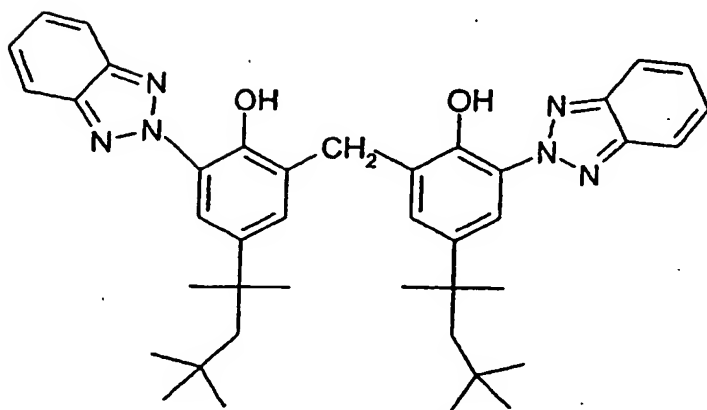
5



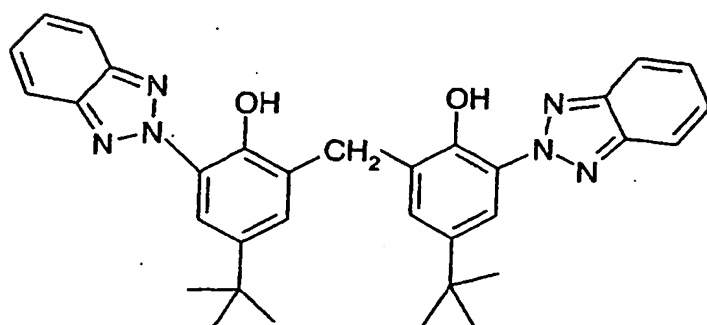
dans laquelle les radicaux  $T_8$  et  $T_9$ , identiques ou différents, désignent un radical alkyle en  $C_1$ - $C_{18}$  pouvant être substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi alkyle en  $C_1$ - $C_4$ , cycloalkyle en  $C_5$ - $C_{12}$  ou un reste aryle. Ces composés sont connus en soi et décrits dans les demandes US 5237071, US 5166355, GB-A-2303549, DE 19726184 et EP-A-893119 (faisant partie intégrante de la description).

Dans la formule (6) définie ci-dessus : les groupes alkyle en  $C_1$ - $C_{18}$  peuvent être linéaires ou ramifiés et sont par exemple méthyle, éthyle, n-propyle, isopropyle, n-butyle, isobutyle, tert-butyle, tert-octyle, n-amyle, n-hexyle, n-heptyle, n-octyle, iso-octyle, n-nonyle, n-décyle, n-undécyle, n-dodécyle, tétradécyle, hexydécyle, ou octadécyle ; les groupes cycloalkyle en  $C_5$ - $C_{12}$  sont par exemple cyclopentyle, cyclohexyle, cyclooctyle ; les groupes aryle sont par exemple phényle, benzyle.

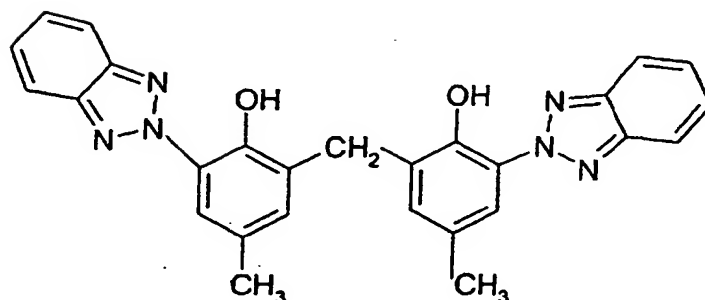
Parmi les composés de formule (6), on préfère plus particulièrement ceux de structure suivante :



composé (a)



composé (b)



composé (c)

Le composé (a) de nomenclature 2,2'-méthylène-bis-[6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetraméthylbutyl)phénol] est vendu sous le nom MIXXIM BB/100 par le société FAIRMOUNT CHEMICAL.

Le composé (c) de nomenclature 2,2'-méthylène-bis-[6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(methyl)phénol] est vendu sous le nom MIXXIM BB/200 par le société FAIRMOUNT CHEMICAL.

Selon une forme particulière de l'invention, les dérivés d'hydroxyphénylbenzotriazole peuvent se présenter sous une forme particulière et être insolubles ou substantiellement insolubles dans les solvants usuels cosmétiques (eau, alcools, corps gras, etc).

Par composés insolubles ou substantiellement insolubles, on entend, au sens de la présente invention, des composés insolubles dans les milieux cosmétiques généralement

utilisés dans les formulations solaires et plus particulièrement dont la solubilité dans l'eau à 25°C est inférieure à 0,1 % en poids et dont la solubilité dans l'huile de paraffine à 25°C est inférieure à 1% en poids.

- 5 Les dérivés d'hydroxyphénylbenzotriazole peuvent être amenés sous une forme particulière convenable par tout moyen ad-hoc tel que notamment broyage à sec ou en milieu solvant, tamisage, atomisation, micronisation, pulvérisation.

- 10 Selon un mode particulier de l'invention, les dérivés d'hydroxyphénylbenzotriazole peuvent se présenter sous forme insoluble micronisée. La taille moyenne de telles particules variera en général de 0,01 à 2µm et plus préférentiellement de 0,02 à 1,5 µm et plus particulièrement de 0,05 à 1,0 µm.

- 15 Les dérivés d'hydroxyphénylbenzotriazole sous forme micronisée, peuvent être obtenus par un procédé de broyage d'un dérivé d'hydroxyphénylbenzotriazole sous forme de particules de taille grossière en présence d'un tensio-actif approprié permettant d'améliorer la dispersion des particules ainsi obtenues dans les formulations cosmétiques.

- 20 L'appareil de broyage utilisé peut être un broyeur à jet, à billes, à vibration ou à marteau et de préférence un broyeur à haute vitesse d'agitation ou un broyeur à impact et plus particulièrement un broyeur à billes rotatives, un broyeur vibrant, à broyeur à tube ou un broyeur à tige.

- 25 A titre de tensio-actifs utilisables pour le broyage desdits les dérivés d'hydroxyphénylbenzotriazole, on peut citer en particulier les alkylpolyglucosides de structure  $C_nH_{2n+1}O(C_6H_{10}O_5)_zH$  dans laquelle n est un entier de 8 à 16 et z est le degré moyen de polymérisation de l'unité  $(C_6H_{10}O_5)$  et varie de 1,4 à 1,6.

- 30 Ils peuvent être choisis parmi des esters en  $C_1$ - $C_{12}$  d'un composé de structure  $C_nH_{2n+1}O(C_6H_{10}O_5)_zH$  et plus précisément un ester obtenu par réaction d'un acide carboxylique en  $C_1$ - $C_{12}$  tel que l'acide formique, acétique, propionique, butyrique, sulfosuccinique, citrique ou tartrique avec une ou plusieurs fonctions OH libres sur l'unité glucoside  $(C_6H_{10}O_5)$ . Lesdits tensio-actifs sont utilisés en général à une concentration de  
35 allant de 1 à 50% en poids et plus préférentiellement de 5 à 40% en poids par rapport au filtre dérivé d'hydroxyphénylbenzotriazole dans sa forme micronisée.

- Le ou les filtres du type dérivé d'hydroxyphénylbenzotriazole selon l'invention sont généralement présents dans les compositions selon l'invention à une concentration totale  
40 comprise entre 0,1 et 20 % en poids environ, et de préférence entre 0,5 et 10 % en poids environ, par rapport au poids total de la composition.

- Les compositions cosmétiques antisolaires selon l'invention peuvent bien entendu contenir un ou plusieurs filtres organiques complémentaires actifs dans l'UVA et/ou l'UVB.  
45 Ces filtres complémentaires peuvent être notamment choisis parmi les dérivés cinnamiques ; les dérivés de dibenzoylméthane ; les dérivés salicyliques, les dérivés du camphre ; les dérivés de triazine tels que ceux décrits dans les demandes de brevet US 4367390, EP863145, EP517104, EP570838, EP796851, EP775698, EP878469 et EP 933376 ; les dérivés de la benzophénone ; les dérivés de  $\beta,\beta'$ -diphénylacrylate, les  
50 dérivés de benzimidazole ; les dérivés bis-benzozotyle tels que décrits dans les brevets EP-A-0669323 et US 2,463,264 ; les dérivés de l'acide p-aminobenzoïque ; les polymères filtres et silicones filtres tels que ceux décrits notamment dans la demande WO-93/04665.

- Comme exemples de filtres solaires complémentaires actifs dans l'UV-A et/ou l'UV-B, on  
55 peut citer :

- l'acide p-aminobenzoïque,  
 le p-aminobenzoate oxyéthyléné (25mol),  
 le p-diméthylaminobenzoate de 2-éthylhexyle,  
 le p-aminobenzoate d'éthyle N-oxypropyléné  
 5 le p-aminobenzoate de glycérol,  
 le salicylate d'homomenthyle,  
 le salicylate de 2-éthylhexyle,  
 le salicylate de triéthanolamine,  
 le salicylate de 4-isopropylbenzyle,  
 10 le 4-ter-butyl-4'-méthoxy-dibenzoylméthane,  
 le 4-isopropyl-dibenzoylméthane,  
 le 4-méthoxy cinnamate de 2-éthylhexyle,  
 le diisopropyl cinnamate de méthyle,  
 le 4-méthoxy cinnamate d'isoamyle,  
 15 le 4-méthoxy cinnamate de diéthanolamine,  
 l'antranilate de menthyle,  
 le 2-éthylhexyl-2-cyano-3,3'-diphénylacrylate,  
 l'éthyl-2-cyano-3,3'-diphénylacrylate,  
 l'acide 2-phényl benzimidazole 5-sulfonique et ses sels,  
 20 le 3-(4'-triméthylammonium)-benzylidène-boman-2-on-méthylsulfate,  
 le 2-hydroxy-4-méthoxybenzophénone,  
 le 2-hydroxy-4-méthoxybenzophénone-5-sulfonate,  
 le 2,4-dihydroxybenzophénone,  
 le 2,2',4,4'-tétrahydroxybenzophénone,  
 25 le 2,2'-dihydroxy-4,4'-diméthoxybenzophénone,  
 le 2-hydroxy-4-n-octoxybenzophénone,  
 le 2-hydroxy-4-méthoxy-4'-méthylbenzophénone,  
 l'acide  $\alpha$ -(2-oxobom-3-ylidène)-tolyl-4-sulfonique et ses sels solubles  
 le 3-(4'-sulfo)benzylidène-boman-2-one et ses sels solubles,  
 30 le 3-(4'-méthylbenzylidène)-d,l-camphre,  
 le 3-benzylidène-d,l-camphre,  
 l'acide benzène 1,4-di(3-méthylidène-10-camphosulfonique) et ses sels solubles,  
 l'acide urocanique,  
 la 2,4,6-tris-[p-(2'-éthylhexyl-1'-oxycarbonyl)anilino]-1,3,5-triazine,  
 35 la 2-[p-(tertiobutylamido)anilino]-4,6-bis-[(p-(2'-éthylhexyl-1'-oxycarbonyl)anilino)-1,3,5-  
 triazine,  
 la 2,4-bis {[4-2-éthyl-hexyloxy]}-2-hydroxy-phenyl]-6-(4-méthoxy-phenyl)-1,3,5-triazine ;  
 le polymère de N-(2 et 4)-[(2-oxobom-3-ylidène)méthyl] benzyl]-acrylamide,  
 l'acide 1,4-bis-benzimidazolyl-phénylen-3,3',5,5'-tétrasulfonique et ses sels solubles  
 40 les polyorganosiloxanes à fonction benzalmalonate

Les compositions selon l'invention peuvent également contenir des agents de bronzage et/ou de brunissage artificiels de la peau (agents autobronzants), tels que par exemple de la dihydroxyacétone (DHA).

Les compositions cosmétiques selon l'invention peuvent encore contenir des pigments ou bien encore des nanopigments (taille moyenne des particules primaires: généralement entre 5 nm et 100 nm, de préférence entre 10 nm et 50 nm) d'oxydes métalliques enrobés ou non comme par exemple des nanopigments d'oxyde de titane (amorphe ou cristallisé sous forme rutile et/ou anatase), de fer, de zinc, de zirconium ou de cérium qui sont tous des agents photoprotecteurs UV bien connus en soi. Des agents d'enrobage classiques sont par ailleurs l'alumine et/ou le stéarate d'aluminium. De tels nanopigments d'oxydes métalliques, enrobés ou non enrobés, sont en particulier décrits dans les demandes de brevets EP-A-0518772 et EP-A-0518773.



Les compositions de l'invention peuvent comprendre en outre des adjuvants cosmétiques classiques notamment choisis parmi les corps gras, les solvants organiques, les épaississants, les adoucissants, les opacifiants, les stabilisants, les émoullients, les agents anti-mousse, les agents hydratants, les parfums, les conservateurs, les polymères, les charges, les séquestrants, les propulseurs, les agents alcalinisants ou acidifiants ou tout autre ingrédient habituellement utilisé en cosmétique, en particulier pour la fabrication de compositions antisolaires sous forme d'émulsions.

Les corps gras peuvent être constitués par une huile ou une cire ou leurs mélanges, et ils comprennent également les acides gras, les alcools gras et les esters d'acides gras. Les huiles peuvent être choisies parmi les huiles animales, végétales, minérales ou de synthèse et notamment parmi l'huile de vaseline, l'huile de paraffine, les huiles de silicone, volatiles ou non, les isoparaffines, les polyoléfinés, les huiles fluorées et perfluorées. De même, les cires peuvent être choisies parmi les cires animales, fossiles, végétales, minérales ou de synthèse connues en soi.

Parmi les solvants organiques, on peut citer les alcools et polyols inférieurs.

Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires et/ou leurs quantités de manière telle que les propriétés avantageuses, en particulier la rémanence à l'eau, la stabilité, attachées intrinsèquement aux émulsions conformes à l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

Les compositions de l'invention peuvent être préparées selon les techniques bien connues de l'homme de l'art, en particulier celles destinées à la préparation d'émulsions de type huile-dans-eau ou eau-dans-huile.

Ces compositions peuvent se présenter en particulier sous forme d'émulsion, simple ou complexe (H/E, E/H, H/E/H ou E/H/E) telle qu'une crème, un lait, un gel ou un gel crème, de poudre, de bâtonnet solide et éventuellement être conditionnée en aérosol et se présenter sous forme de mousse ou de spray.

Lorsqu'il s'agit d'une émulsion, la phase aqueuse de celle-ci peut comprendre une dispersion vésiculaire non ionique préparée selon des procédés connus (Bangham, Standish and Watkins. J. Mol. Biol. 13, 238 (1965), FR2315991 et FR2416008).

La composition cosmétique de l'invention peut être utilisée comme composition protectrice de l'épiderme humain ou des cheveux contre les rayons ultraviolets, comme composition antisolaire ou comme produit de maquillage.

Lorsque la composition cosmétique selon l'invention est utilisée pour la protection de l'épiderme humain contre les rayons UV, ou comme composition antisolaire, elle peut se présenter sous forme d'une dispersion vésiculaire non ionique, d'une émulsion, en particulier d'une émulsion de type huile-dans-eau, d'une crème, d'un lait, d'un gel, d'un gel crème, d'une suspension, d'une dispersion, d'une poudre, d'un bâtonnet solide, d'une mousse ou d'un spray.

Lorsque la composition cosmétique selon l'invention est utilisée pour la protection des cheveux contre les rayons UV, elle peut se présenter sous forme de shampooing, de lotion, de gel, d'émulsion, de dispersion vésiculaire non ionique et constituer par exemple une composition à rincer, à appliquer avant ou après shampooing, avant ou après coloration ou décoloration, avant, pendant ou après permanente ou défrisage, une lotion ou un gel coiffants ou traitants, une lotion ou un gel pour le brushing ou la mise en plis,

une composition de permanente ou de défrisage, de coloration ou décoloration des cheveux.

5 Lorsque la composition est utilisée comme produit de maquillage des cils, des sourcils ou de la peau, tel que crème de traitement de l'épiderme, fond de teint, bâton de rouge à lèvres, fard à paupières, fard à joues, mascara ou ligneur encore appelé "eye liner", elle peut se présenter sous forme solide ou pâteuse, anhydre ou aqueuse, comme des émulsions huile dans eau ou eau dans huile, des dispersions vésiculaires non ioniques ou encore des suspensions.

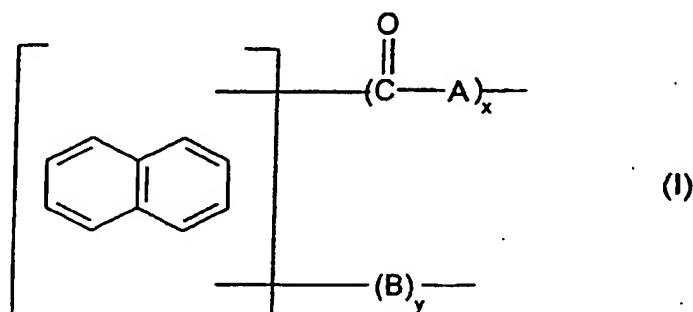
10 A titre indicatif, pour les formulations antisolaires conformes à l'invention qui présentent un support de type émulsion huile-dans-eau, la phase aqueuse (comprenant notamment les filtres hydrophiles) représente généralement de 50 à 95% en poids, de préférence de 70 à 90% en poids, par rapport à l'ensemble de la formulation, la phase huileuse (comprenant  
15 notamment les filtres lipophiles) de 5 à 50% en poids, de préférence de 10 à 30% en poids, par rapport à l'ensemble de la formulation, et le ou les (co)émulsionnant(s) de 0,5 à 20% en poids, de préférence de 2 à 10% en poids, par rapport à l'ensemble de la formulation.

20 Un exemple concret, mais nullement limitatif, illustrant l'invention, va maintenant être donné.

COMPOSITION	% en poids
Mélange mono /distearate de glycerol / stéarate de polyéthylène glycol (100 OE) (ARLACEL 165 FL - ICI)	2
Alcool stearylque (LANETTE 18 - HENKEL)	1
Acide stéarique d'huile de palme (STEARINE TP - STEARINERIE DUBOIS)	2.5
poly dimethylsiloxane (DOW CORNING 200 FLUID - DOW CORNING)	0.5
Benzoate d'alcools en C12/C15 (WITCONOL TN -WITCO)	20
Triéthanolamine	0.5
Méthylène bis-(tetramethylbutyl hydroxyphenyl benzotriazole)	5
Glycérine	5
Phosphate d'alcool hexadecylique, sel de potassium (AMPHISOL K - HOFFMAN LAROCHE)	1
Acide polyacrylique (SYNTHALEN K - 3V)	0.3
Hydroxypropyl methyl cellulose (METHOCEL F4M -DOW CHEMICAL)	0.1
Butyl methoxydibenzoyl methane (Parsol 1789 ; GIVAUDAN)	2
2,6-diéthylhexyl naphthalate vendu sous la dénomination HALLBRITE TQ par la société CP HALL	4
Drométrizole Trisiloxane (SILATRIZOLE -RHODIA CHIMIE)	3
Triéthanolamine	qs pH 7
Conservateurs	qs
Eau déminéralisée qsp	100 g

## REVENDECATIONS

1. Composition cosmétique ou dermatologique, en particulier antisolaire, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un support cosmétiquement acceptable :
- (a) au moins un composé naphthalénique ayant une énergie de niveau excité triplet allant de 56 kcal/mol à 61 kcal/mol et
- (b) au moins un système photoprotecteur capable de filtrer les rayons UV contenant au moins un filtre UV organique du type dérivé d'hydroxyphénylbenzotriazole.
2. Composition selon la revendication 1, où le ou les composés naphthaléniques sont choisis parmi les composés comprenant au moins un motif répondant à la structure suivante :

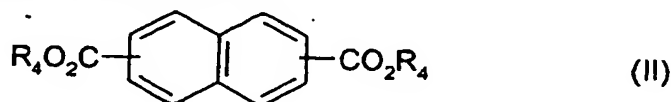


dans laquelle :

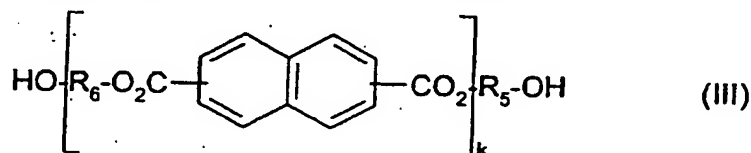
- A, identiques ou différents, désignent un atome d'hydrogène, un groupe  $OR_1$  ; un groupe  $NR_2R_3$  ou un cation M ;
- x est un nombre de 1 à 8 ;
- y est un nombre de 0 à 7 avec  $x+y \leq 8$  ;
- B, identiques ou différents, désignent hydrogène,  $OR_1$  ; un groupe  $NR_2R_3$  ou un groupe  $-(C=O)R_1$  ;
- $R_1, R_2, R_3$ , identiques ou différents, désignent hydrogène ; un alkyle en  $C_1-C_{30}$ , linéaire ou ramifié acyclique ou cyclique, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes et éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements B différents d'hydrogène ; un alcényle en  $C_2-C_{30}$ , linéaire ou ramifié acyclique ou cyclique, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes (tels que O, S, N) et éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements B différents d'hydrogène ; un groupement aryle, aralkyle ou alkylaryle en  $C_6-C_{30}$ , éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements B différents d'hydrogène ; un hétérocycle en  $C_3-C_{12}$ , éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements B différents d'hydrogène ;
- halogène (tel que fluor, brome ou chlore) ; un groupe nitrile ; un groupe amino ; un groupe nitro ; un groupe cyano ; un groupe  $SO_3H$  ou  $SO_3M$  ; un groupement comportant au moins un atome de silicium ;
- M représente un cation de métal alcalin, de métal alcalino-terreux, un groupe ammonium ou un reste d'amine ou d'alcanolamine quaternisée.
3. Composition selon la revendication 1 ou 2, où le ou les dérivés d'acide naphthalène mono- ou poly-carboxylique sont choisis dans le groupe constitué par :
- (1) les naphtalaldéhydes ;
- (2) les naphtones
- (3) les acides naphthalène mono- ou polycarboxyliques et leurs sels ;
- (4) les mono- ou polyesters d'acide naphthalène mono- ou polycarboxylique et leurs sels ;
- (5) les mono- ou polyamides d'acide naphthalène mono- ou polycarboxylique et leurs sels .

4. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, où le ou les composés naphthaléniques sont des diesters ou des polyesters d'acide naphthalène dicarboxylique choisis parmi :

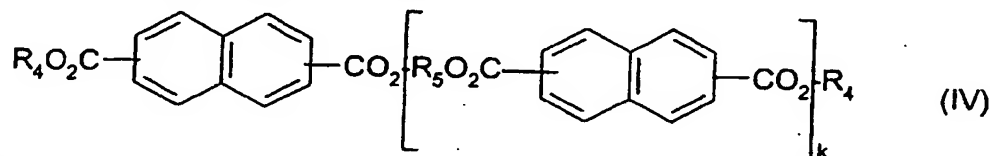
(i) les diesters de formule (II) suivante :



(ii) les diesters ou les polyesters de formule (III) suivante :



(iii) les diesters ou les polyesters bloqués par un reste d'alcool de formule (IV) suivante :



(iv) leurs mélanges ;  
dans lesquelles :

- les radicaux  $R_4$ , identiques ou différents, désignent un radical alkyle en  $C_1-C_{22}$ , linéaire ou ramifié ;
- les radicaux  $R_5$  et  $R_6$ , identiques ou différents, désignent un radical alkylène, linéaire ou ramifié en  $C_1-C_6$  ;
- $k$  et  $l$  sont des nombres de 1 à 100.

5. Composition selon la revendication 4, où le ou les composés naphthaléniques de formule (II), (III) ou (IV) sont des diesters ou des polyesters d'acide 2,6-naphthalène dicarboxylique.

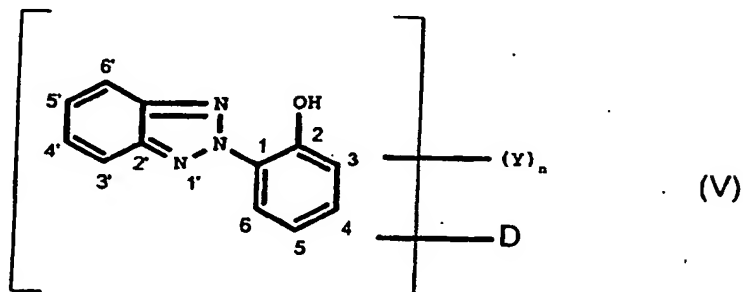
6. Composition selon la revendication 5 où le composé naphthalénique de formule (II), est le 2,6-diéthylhexyle naphtalate.

7. Composition selon la revendication 4 ou 5, où le ou les composés naphthaléniques de formule (IV) sont choisis parmi les polyesters de l'acide 2,6-naphthalène dicarboxylique et du tripropylèneglycol bloqués par le 2-butyloctanol ou les polyesters de l'acide 2,6-naphthalène dicarboxylique, du tripropylèneglycol et du diéthylèneglycol bloqués par le 2-éthylhexanol.

8. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, où le ou les composés naphthaléniques sont présents dans les compositions selon l'invention à une concentration totale comprise entre 0,1 et 20 % en poids environ, et de préférence entre 0,5 et 10 % en poids environ, par rapport au poids total de la composition.

9. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, où le ou les filtres UV du type dérivé d'hydroxyphénylbenzotriazole sont siliciés ou bien hydrocarbonés.

10. Composition selon la revendication 9, où le ou les filtres UV siliciés d'hydroxyphénylbenzotriazole, sont choisis parmi ceux répondant à la formule (V) suivante :



5 dans laquelle :

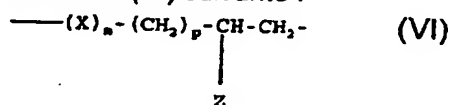
- D désigne un radical divalent -L-W-

- Y, identiques ou différents, sont choisis parmi les radicaux alkyles en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, les halogènes, les radicaux alkoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, des groupes sulfoniques, étant entendu que, dans ce dernier cas, deux Y adjacents d'un même noyau aromatique peuvent former

10 ensemble un groupement alkylidène dioxy dans lequel le groupe alkylidène contient de 1 à 2 atomes de carbone ; sous réserve que les radicaux Y soient différents d'un groupe sulfonique quand D est différent d'hydrogène ;

- n vaut 1, 2 ou 3 ;

- L est un radical divalent de formule (VI) suivante :



15 dans laquelle :

- X représente O ou NH,

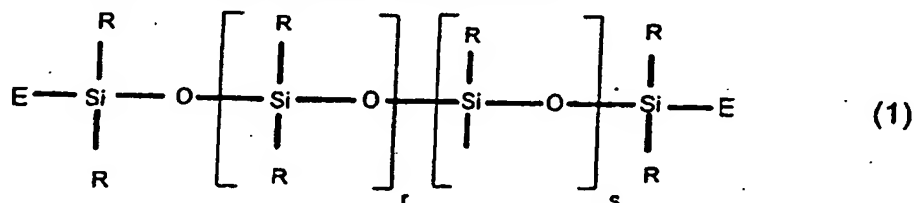
- Z représente l'hydrogène ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

- n est un nombre entier compris entre 0 et 3 inclusivement,

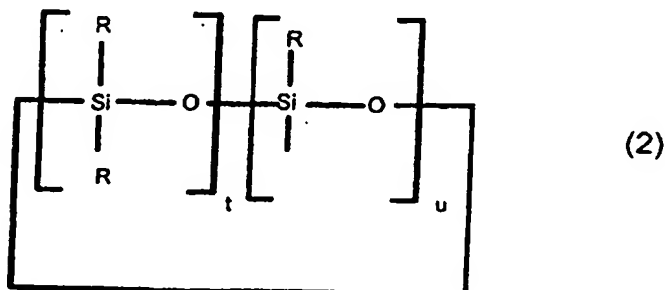
- m est 0 ou 1,

- p représente un nombre entier compris entre 1 et 10, inclusivement.

- W est un radical de formule (1), (2) ou (3) suivante :



25 ou

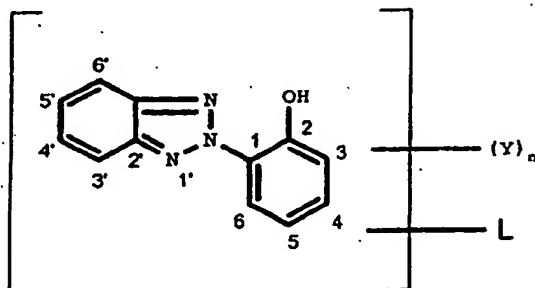


ou



dans lesquelles :

- R, identiques ou différents, sont choisis parmi les radicaux alkyles en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, phényle et trifluoro-3,3,3 propyle, au moins 80% en nombre des radicaux R étant méthyle,
- E, identiques ou différents, sont choisis parmi les radicaux R et le radical V de formule suivante :



- 10 dans laquelle Y, n et L ont les mêmes significations indiquées ci-dessus ;
- r est un nombre entier compris entre 0 et 50 inclusivement, et s est un nombre entier compris entre 1 et 20 inclusivement, et si s=0 au moins l'un des deux radicaux B désigne V ;
  - u est un nombre entier compris entre 1 et 6 inclusivement, et t est un nombre entier compris entre 0 et 10 inclusivement, étant entendu que t + u est égal ou supérieur à 3.
- 15 11. Composition selon la revendication 10, selon laquelle le ou les filtres UV de formule (V) sont des polyorganosiloxanes linéaires et W répond à la formule (1).
- 20 12. Composition selon la revendication 11, selon laquelle le ou les filtres UV de formule (V) sont des polyorganosiloxanes linéaires statistiques ou blocs présentant au moins l'une des caractéristiques suivantes :
- R est alkyle
  - E est alkyle et encore plus préférentiellement est méthyle,
  - 25 - r est compris entre 0 et 15 inclusivement ; s est compris entre 1 et 5 inclusivement,
  - n est non nul, et de préférence égal à 1, et Y est alors choisi parmi méthyle, ter-butyle ou alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,
  - Z est hydrogène ou méthyle,
  - m=0, ou [m=1 et X=O]
  - 30 - p est égal à 1.
13. Composition selon la revendication 12, selon laquelle le ou les filtres UV de formule (V) sont des polyorganosiloxanes linéaires statistiques ou blocs présentant l'ensemble des caractéristiques énoncées dans la revendication 12.
- 35 14. Composition selon la revendication 12 ou 13, selon laquelle le ou les filtres UV de formule (V) sont des polyorganosiloxanes linéaires statistiques ou blocs présentant au moins l'une des caractéristiques suivantes :
- R est méthyle,
  - 40 - E est méthyle,
  - r est compris entre 0 et 15 inclusivement ; s est compris entre 1 et 5 inclusivement,
  - n est égal à 1, et Y est alors choisi parmi méthyle, ter.-butyle ou alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,
  - Z est hydrogène ou méthyle,
  - m=0, ou [m=1 et X=O]
  - 45 - p est égal à 1.

15. Composition selon la revendication 14, selon laquelle le ou les filtres UV de formule (V) sont des polyorganosiloxanes linéaires statistiques ou blocs présentant l'ensemble des caractéristiques énoncées dans la revendication 14.

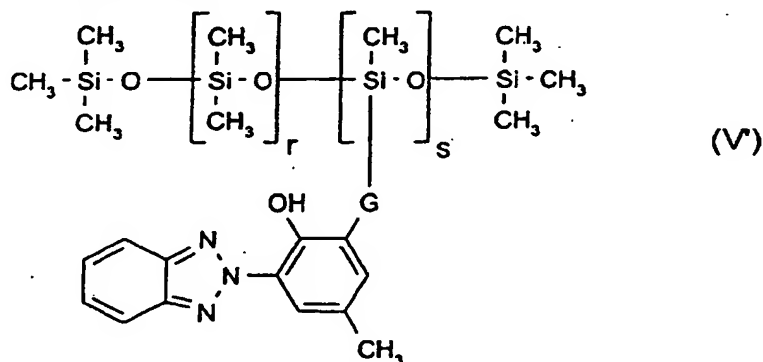
16. Composition selon l'une quelconque des revendications 10 à 15, selon laquelle pour les composés de formule (V), l'accrochage du chaînon  $-(X)_m-(CH_2)_p-CH(Z)-CH_2-$  sur le motif hydroxyphénylbenzotriazole se fait en position 3, 4, 5 ou 4'.

17. Composition selon la revendication 16, selon laquelle pour les composés de formule (V), l'accrochage du chaînon  $-(X)_m-(CH_2)_p-CH(Z)-CH_2-$  sur le motif hydroxyphénylbenzotriazole se fait en position 3, 4 ou 5.

18. Composition selon la revendication 17, selon laquelle pour les composés de formule (V), l'accrochage du chaînon  $-(X)_m-(CH_2)_p-CH(Z)-CH_2-$  sur le motif hydroxyphénylbenzotriazole se fait en position 3.

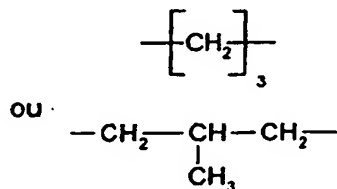
19. Composition selon l'une quelconque des revendications 10 à 18, selon laquelle pour les composés de formule (V), l'accrochage du motif substituant Y se fait en position 3, 4, 4', 5 et/ou 6 et de préférence en position 5.

20. Composition selon l'une quelconque des revendications 10 à 19, le composé de formule (V) a comme structure :



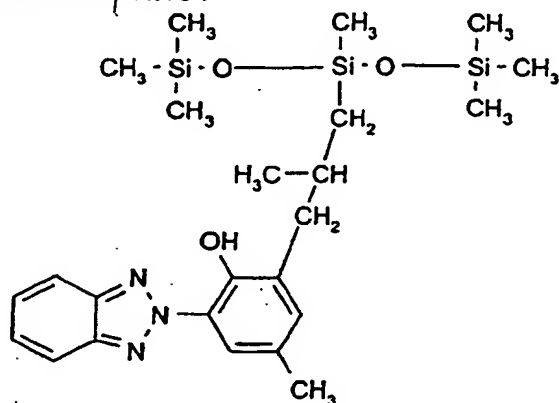
avec  $0 \leq r \leq 15$ , de préférence  $0 \leq r \leq 10$   
 $1 \leq s \leq 5$ , de préférence  $1 \leq s \leq 3$

et G représente l'un des radicaux divalents suivants :

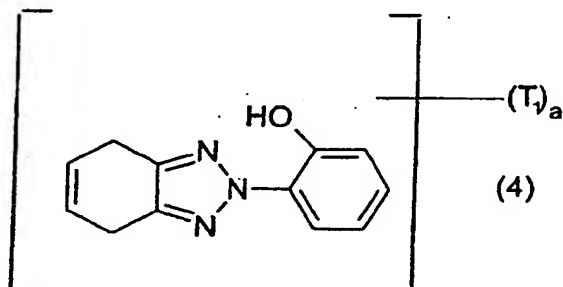




21. Composition selon la revendication 20, où le composé de formule (V') a comme structure est le composé de structure :



22. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, selon laquelle le ou les dérivés hydrocarbonés d'hydroxyphénylbenzotriazole sont choisis parmi composés répondant à la formule suivante (4) :

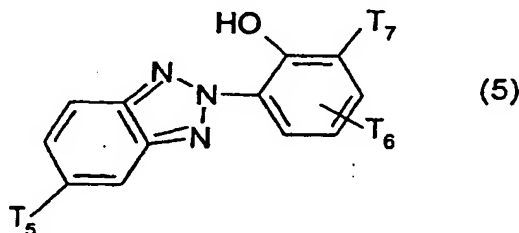


dans laquelle a vaut 1, 2 ou 3 et les radicaux  $T_1$ , identiques ou différents, sont choisis parmi les radicaux alkyles en  $C_1$ - $C_{18}$ , les halogènes, des groupes sulfoniques, les radicaux alkoxy en  $C_1$ - $C_{18}$ , étant entendu que, dans ce dernier cas, deux  $T_1$  adjacents d'un même noyau aromatique peuvent former ensemble un groupement alkylidène dioxy dans lequel le groupe alkylidène contient de 1 à 2 atomes de carbone.

23. Composition selon la revendication 22, où les composés de formule (4) sont choisis parmi :

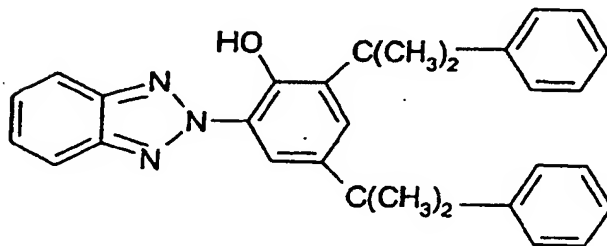
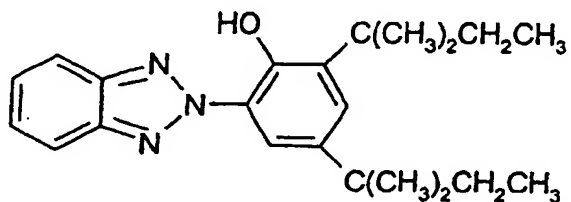
- le 2-(2'-hydroxy-5'-méthylphényl)benzotriazole ;
- le 2-(2'-hydroxy-3'-butyl-5'-méthylphényl)benzotriazole ;
- le 2-(2'-hydroxy-5'-t-octylphényl)benzotriazole ;
- le 2-(2'-hydroxy-3'-sec-butyl-5'-benzènesulfonate)benzotriazole.

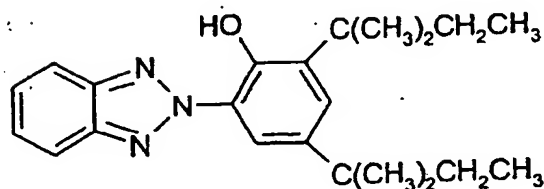
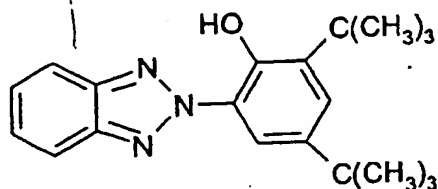
24. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, selon laquelle le ou les dérivés hydrocarbonés d'hydroxyphénylbenzotriazole sont choisis parmi ceux de formule suivante (5) :



dans laquelle  $T_5$  désigne un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en  $C_1-C_{18}$ ;  $T_6$  et  $T_7$ , identiques ou différents, désignent un radical alkyle en  $C_1-C_{18}$  éventuellement substitué par un phényle.

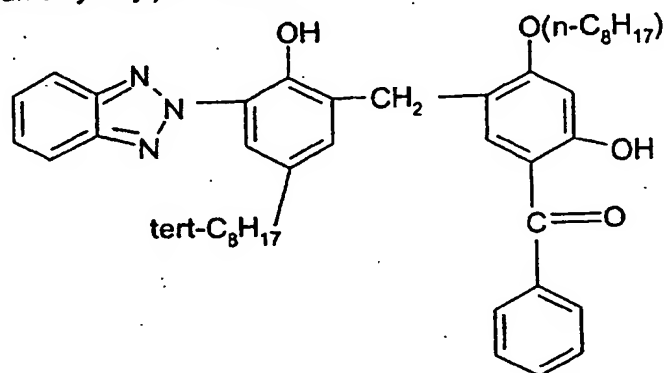
- 5 25. Composition selon la revendication 24, où les composés de formule (5) sont choisis parmi les composés suivants :





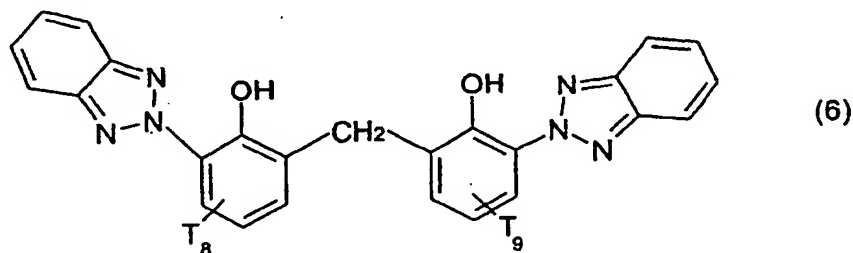
5

26. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, selon laquelle le dérivé hydrocarboné d'hydroxyphénylbenzotriazole est le [2,4'-dihydroxy-3-(2H-benzotriazol-2-yl)-5-(1,1,3,3-tétraméthylbutyl)-2'-n-octoxy-5'-benzoyl] diphénylméthane de structure :



10

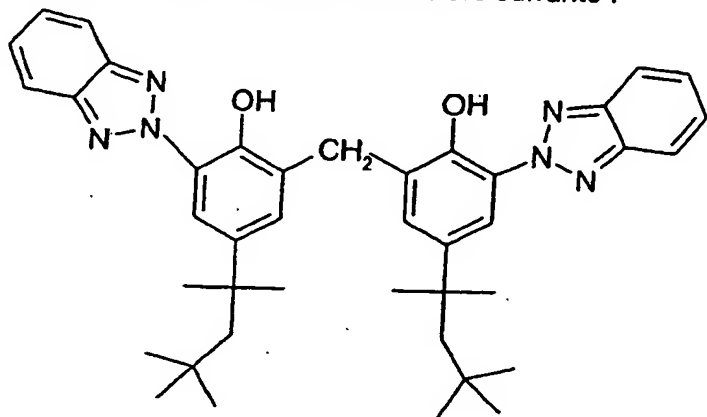
27. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, selon laquelle le ou les dérivés hydrocarbonés d'hydroxybenzotriazole sont choisis parmi les dérivés de méthylène bis-(hydroxyphényl benzotriazole) de structure suivante :



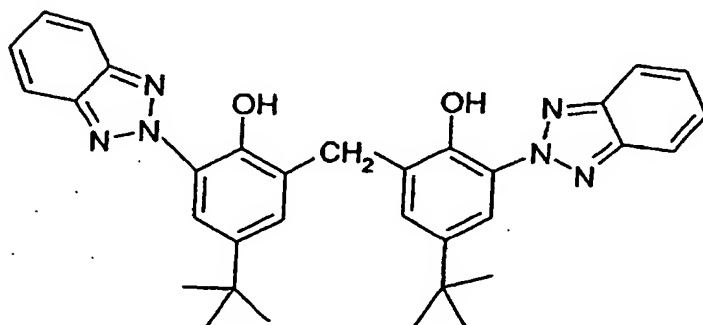
15

dans laquelle les radicaux  $T_8$  et  $T_9$ , identiques ou différents, désignent un radical alkyle en  $C_1$ - $C_{18}$  pouvant être substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi alkyle en  $C_1$ - $C_4$ , cycloalkyle en  $C_5$ - $C_{12}$  ou un reste aryle.

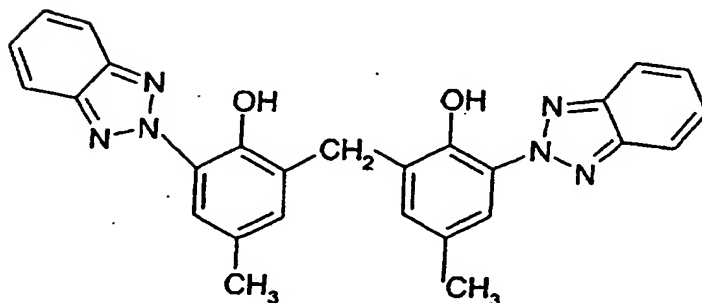
28. Composition selon la revendication 27, selon laquelle le composé de formule (6) est choisi parmi les composés de structure suivante :



composé (a)



composé (b)



composé (c)

29. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 28, selon laquelle les dérivés d'hydroxyphénylbenzotriazole se présentent sous une forme particulière et sont insolubles ou substantiellement insolubles dans les solvants usuels cosmétiques .
30. Composition selon la revendication 29, où les dérivés d'hydroxyphénylbenzotriazole se présentent sous forme insoluble micronisée.
31. Composition selon la revendication 29 ou 30, où les dérivés d'hydroxyphénylbenzotriazole sont sous forme de particules de taille moyenne allant de 0,01 à 2µm.
32. Composition selon la revendication 31, où les dérivés d'hydroxyphénylbenzotriazole sont sous forme de particules de taille moyenne allant de 0,02 à 1,5 µm.

33. Composition selon la revendication 32, où les dérivés d'hydroxyphénylbenzotriazole sont sous forme de particules de taille moyenne allant de 0,05 à 1,0 µm.

5 34. Composition selon l'une quelconque des revendications 29 à 33, où les dérivés d'hydroxyphénylbenzotriazole sous forme micronisée sont susceptibles d'être obtenus par un procédé de broyage d'un dérivé d'hydroxyphénylbenzotriazole sous forme de particules de taille grossière en présence d'un tensio-actif.

10 35. Composition selon la revendication 34, où le tensio-actif est choisi parmi les alkylpolyglucosides de structure  $C_nH_{2n+1}O(C_6H_{10}O_5)_zH$  dans laquelle n est un entier de 8 à 16 et z est le degré moyen de polymérisation de l'unité ( $C_6H_{10}O_5$ ) et varie de 1,4 à 1,6.

15 36. Composition selon l'une quelconque des revendications 34 et 35, caractérisée par le fait que le tensio-actif est utilisé à une concentration allant de 1 à 50% en poids par rapport au dérivé d'hydroxyphényl benzotriazole dans sa forme micronisée.

20 37. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 36, caractérisée par le fait que le ou les filtres du type dérivé d'hydroxyphénylbenzotriazole sont présents dans une concentration allant de 0,1 à 20 % en poids environ, et de préférence entre 0,5 à 10 % en poids environ, par rapport au poids total de la composition.

25 38. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 37, caractérisée par le fait que ledit support cosmétiquement acceptable se présente sous la forme d'une émulsion de type huile-dans-eau.

39. Composition selon la revendication 38, caractérisée par le fait qu'elle comprend en outre un ou plusieurs filtres organiques complémentaires actifs dans l'UV-A et/ou UV-B.

30 40. Composition selon la revendication 39, caractérisée par le fait que lesdits filtres organiques complémentaires sont choisis parmi les dérivés cinnamiques ; les dérivés de dibenzoylméthane ; les dérivés salicyliques, les dérivés du camphre ; les dérivés de triazine ; les dérivés de la benzophénone ; les dérivés de  $\beta,\beta'$ -diphénylacrylate, les dérivés de benzimidazole ; les dérivés bis-benzoazole ; les dérivés de l'acide p-aminobenzoïque ; les polymères filtres et silicones.

40 41. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 40, caractérisée par le fait qu'elle comprend en outre, à titre d'agents photoprotecteurs UV complémentaires, des pigments ou des nanopigments d'oxydes métalliques, enrobés ou non.

42. Composition selon la revendication 41, caractérisée par le fait que lesdits pigments ou nanopigments sont choisis parmi les oxydes de titane, de zinc, de fer, de zirconium, de cérium et leurs mélanges, enrobés ou non.

45 43. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 42, caractérisée par le fait qu'elle comprend en outre au moins un agent de bronzage et/ou de brunissage artificiel de la peau.

50 44. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 43, caractérisée par le fait qu'elle comprend en outre au moins un adjuvant choisi parmi les corps gras, les solvants organiques, les épaississants, les adoucissants, les opacifiants, les stabilisants, les émoullients, les agents anti-mousse, les agents hydratants, les parfums, les conservateurs, les polymères, les charges, les séquestrants, les propulseurs, les agents alcalinisants ou acidifiants.

45. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 44, caractérisée par le fait qu'il s'agit d'une composition protectrice de l'épiderme humain ou d'une composition antisolaire et qu'elle se présente sous forme d'une dispersion vésiculaire non ionique, d'une émulsion, en particulier d'une émulsion de type huile-dans-eau, d'une crème, d'un lait, d'un gel, d'un gel crème, d'une suspension, d'une dispersion, d'une poudre, d'un bâtonnet solide, d'une mousse ou d'un spray.
46. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 44., caractérisée par le fait qu'il s'agit d'une composition de maquillage des cils, des sourcils ou de la peau et qu'elle se présente sous forme solide ou pâteuse, anhydre ou aqueuse, d'une émulsion, d'une suspension ou d'une dispersion.
47. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 44, caractérisée par le fait qu'il s'agit d'une composition destinée à la protection des cheveux contre les rayons ultraviolets et qu'elle se présente sous la forme d'un shampoing, d'une lotion, d'un gel, d'une émulsion, d'une dispersion vésiculaire non ionique.
48. Utilisation de la composition définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 47 pour la fabrication de compositions cosmétiques pour la protection de la peau et/ou des cheveux contre le rayonnement ultraviolet, en particulier le rayonnement solaire.
49. Utilisation d'un composé naphthalénique ayant une énergie de niveau excité triplet allant de 56 kcal/mol à 61kcal/mol tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 7 dans la préparation d'une composition cosmétique ou dermatologique photoprotectrice comprenant au moins un filtre UV organique du type dérivé d'hydroxyphénylbenzotriazole tel que défini dans les revendications 1, 9 à 36, dans le but d'augmenter son niveau de protection vis à vis des effets induits par les radiations UV-A.



# **RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE**

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

2801213

N° d'enregistrement  
national

FA 580638

FR 9916272

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	US 5 976 513 A (ROBINSON LARRY RICHARD) 2 novembre 1999 (1999-11-02) * revendications 1-4 *	1-7	A61K7/42 A61K7/02 A61K7/06
E	FR 2 783 711 A (OREAL) 31 mars 2000 (2000-03-31) * revendications 1-5 *	1,9-29	
			<b>DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)</b>
			A61K
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
22 août 2000		Beyss, E	
<b>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</b> X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**